

学校编码： 10384

分类号____密级____

学 号： 200024004

UDC_____

学 位 论 文

铝—金属间化合物材料的性质：第一原理理论

陈 丽 娟

指导教师姓名： 朱梓忠 教授

申请学位级别： 硕 士

专业名称： 凝聚态物理

论文提交日期： 2003 年 5 月

论文答辩日期： 2003 年 6 月

学位授予单位： 厦 门 大 学

学位授予日期： 2003 年 月

答辩委员会主席_____

评 阅 人_____

2003 年 6 月

Properties of the Al-intermetallic compounds:

From the first-principles Theory

Thesis for MS.

By **Chen Lijuan**

Supervisor: **Professor Zhu Zizhong**

Department of Physics, Xiamen University,

People's Republic of China,

March 2003

铝—金属间化合物材料的性质：第一原理理论

陈丽娟

厦门大学物理系 厦门 361005

论文摘要

本论文研究铝-金属间化合物材料的结构以及电子性质，论文分成两个部分，第一部分是关于 LiAl 中空位形成能的第一原理计算，第二部分讨论 ZrAl 合金的几何和电子结构。

在 LiAl 中空位形成能的第一原理计算中，我们采用基于局域密度泛函理论框架下的正则守恒势法和平面波展开晶体波函数，并使用 Ceperley-Alder 等给出的交换关联势公式。在计算锂铝合金中的空位形成能时，将周期点缺陷引入晶体，并采用超原胞方法算出点缺陷的形成能。做法是在立方结构的合金中取出一块含有 N 个原子的系统作为超原胞，去除一个原子，再把该系统做周期性排列。我们所取的超原胞中的原子格点数为 16，即含有 8 个 Li 和 8 个 Al 格点，在这样的超原胞体系中，我们计算了 LiAl 化合物中 Li 空位和 Al 空位的形成能和空位周围的原子弛豫，对比讨论了 Li 空位和 Al 空位形成时电荷密度的重新分布、相应的电子态密度以及能带结构等性质。结果显示，Li 空位的形成能要比 Al 空位的形成能小的多，与实验结果相一致。形成 Li 空位对整个晶体的结构和电子结构性质影响不大，适合于作为锂电池的负极材料。

本文的第二部分工作研究了过渡金属铝化合物 ZrAl 的几何与电子结构。这部分的计算同样是基于局域密度泛函理论的第一原理从头计算，晶体波函数由混合基即平面波加上局域轨道来展开，局域轨道由原子赝波函数的布洛赫和构成。第一原理正则守恒的势由 Hamann 等给出的方法来构造，并使用 Ceperley-Alder 等给出的交换关联势公式。为了得到 ZrAl 的最稳定结构，我们计算了 ZrAl 在 NaCl 结构 (B1 型)、CsCl 结构 (B2 型)、闪锌矿结构 (B3 型)、WC 结构 (B_h 型)、NiAs 结构 ($B8_1$ 型)、AuCu 结构 ($L1_0$ 型) 以及 CrB 结构 (B33 型) 七种晶体结构下的“能量-体积”相图，并讨论了它们在所选结构下的电荷密度分布和电子态密度，得出了 B33 结构(即 CrB 结构)是 ZrAl 化合物最稳定的结构。同时我们也分析了该

最稳定结构下的能带结构,电子态密度和电荷密度分布特征,所得的晶体结构和电子结构等与其它理论计算的结果以及实验值符合良好。

关键词： LiAl, 空位形成能, 过渡金属化合物, ZrAl, 电子结构, 第一原理计算

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The present thesis discuss the electronic and geometric properties of Al-intermetallic compounds. This work consists of two parts. In the first part, we have employed the first-principles pseudopotentials method to calculate the vacancy formation energies of Li and Al vacancies in LiAl. In the second part, we study the geometric and electronic propetties of ZrAl-intermetallic compound.

In the calculation of the vacancy formation energies in LiAl, our calculations are performed by the norm-conserving pseudopotentials (NCPP) and the plane wave method within the local-density-functional theory, and Ceperley-Alder formula for the exchange-correlation potential is employed. We introduce periodic point defects to a crystal, and use a supercell to calculate the point defect energy. One atom was taken out of a cube structure of the supercell and then the system is arrayed in periodicity. A supercell of 16 atomic sites has been used, namely 8 Li sites and 8 Al sites. In this supercell, we calculate the vacancy formation energies of Li and Al in LiAl intermetallic compound as well as the atomic relaxations around the vacancies. The charge redistribution around the vacancies, electronic density of states and their band structures are also discussed contrastively. The results show that the vacancy formation energy of Li is much smaller than that of Al, and the theoretical value is in excellent agreement with experimental data. Further more, the formation of Li vacancies have little effect on the whole crystal and electronic structures indicate that LiAl is fit for the anode material of lithium batteries.

In the second part of the thesis, we study the electronic and geometric properties of transition metal aluminide ZrAl. The calculations of this part are performed by an ab initio method with mixed-basis and norm-conserving pseudopotentials based on the local-density-functional theory. The wavefunctions for the crystal are given by the mixed-basis which is made of planes waves and Bloch sums of local orbitals. The first-principles pseudopotentials are constructed by the Hamann's method and Ceperley-Alder formula for the exchange-correlation potential is employed. In order to get the most stable structure of ZrAl, we compute the "cohesive energies versus volumes of unit cells" under seven different structures such as NaCl(B1), CsCl(B2), ZnS(B3), WC(B_h), NiAs(B8₁), AuCu(L1₀), CrB(B33). The most stable structure of ZrAl is found to be B33 (CrB structure). We also analyse the electronic density of states and charge density contour plots of ZrAl at the selected structures. At the same time, we discuss the band structure at the most stable

structure (B33). The crystal structure, lattice constant, bulk modulus and electronic structure by our calculation are in consistent with other theoretical results and experimental data.

Key words: LiAl, vacancy formation energy, transition-metal compounds, ZrAl, electronic structures, first-principles calculations

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要.....	1
英文摘要.....	3
序 言.....	5
第一章 研究 Al - 金属化合物性质的理论及方法	9
§ 1.1 密度泛函理论.....	9
1 .Hohenberg-Kohn 定理.....	9
2 .Kohn-Sham 方程.....	11
3 .交换关联泛函的简化.....	12
4 .局域密度泛函理论的局限性与解决途径.....	14
§ 1.2 平面波展开.....	16
1 .平面波展开.....	16
2 .局域轨道.....	17
§ 1.3 正则守恒赝势法.....	18
参 考 文 献.....	21
第二章 LiAl 中空位形成能的第一原理计算.....	23
§ 2.1 引言.....	23
§ 2.2 理论计算方法.....	24
§ 2.3 结果与讨论.....	25
§ 2.4 结语.....	34
参 考 文 献.....	35
第三章 ZrAl 合金的几何与电子结构.....	37
§ 3.1 引言.....	37
§ 3.2 理论计算方法.....	38
§ 3.3 结果与讨论.....	39
1 .晶体结构.....	39
2 .电子结构性质.....	41
§ 3.4 结语.....	48
参 考 文 献.....	49
附 录	
致 谢	

序 言

金属间化合物是由两种或两种以上金属元素或金属元素与类金属元素按照一定的原子比组成的化合物,通常构成化合物的原子有序地排列在两个或两个以上亚点阵中,构成一个超点阵。原子间的键合不再仅仅是金属键,而且也包括离子键和共价键。因此,金属间化合物具有长程有序的超点阵结构,保持很强的金属键结合,使它们具有许多特殊的物理化学性质和力学性质,例如:特殊的电学、磁学、光学、声学性质、电子发射性质、催化性质和高温强度等。因此,对金属间化合物的结构、性质和应用的研究一直受到人们的重视,有不少金属间化合物已经发展成各类新型材料。例如,高温超导材料、强永磁材料、贮氢材料、形状记忆材料、高温结构材料等等。某些金属间化合物,如 Ni_3Al 、 Ni_3Ge 、 Ni_3Si 和 Co_3Ti 等的屈服强度,具有随温度的升高而增高,达到峰值温度后下降的特点。由于很强的键结合和复杂的原子排列,与无序合金相比,金属间化合物还具有相当低的自扩散系数,从而可以获得高的扩散蠕变抗力。含有铝和硅元素的金属间化合物还具有很高的抗氧化和抗腐蚀能力,由轻金属组成的金属间化合物密度小,很适合在航空和航天器上应用。

铝化物及硅化物为基的金属间化合物最有希望成为一类新型高温结构材料,与高强度镍基高温合金相比具有更高的高温强度,优异的抗氧化和抗腐蚀能力,比较低的密度和高的熔点,可以在更高的温度和恶劣的环境气氛下工作。目前国际上重点研究和开发的铝化物及硅化物金属间化合物见表 1。

表 1 几种铝化物及硅化物的特征

合金	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	晶体结构	$(E / \rho) / (\text{MN} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1})$
Ni_3Al	1400	7.5	L1_2	45
NiAl	1640	5.9	B_2	35
TiAl	1460	3.9	L1_0	24
Ti_3Al	1600	4.2	DO_{19}	50
FeAl	1250-1400	5.6	B_2	47
Fe_3Al	1540	6.7	DO_3	27
MoSi_2	2030	6.31	C11_b	65

注： E 为杨氏模量， ρ 为密度， T_m 为熔点。

对材料体系进行量子力学的从头计算一直是材料科学和物理学研究的重要课题，过去对各种材料性质的理论计算大都是采用经验或半经验的相互作用模型。近一、二十年来，由于计算机性能和计算方法的迅速发展（如并行计算机的快速发展和像 Car-Parrinello 方法[1]那样的新方案的出现），现在使用完全没有可调参数的量子力学从头计算方法来研究材料的某些性质已经成为可能。第一性原理的计算[2-3]，可以仅根据组成元素的原子序数和在给定的晶体结构的晶胞中的位置，计算出金属间化合物的总能量，化合物的形成热，给出化合物的各种晶体结构的相对稳定性、晶格参数、点和面缺陷的能量和体弹性模量。总能量是从一组特定的基态出发，详细计算量子力学的电子结构后得出的，其中用到了很成熟的多电子问题的近似解法和高速计算技术。现在，第一原理的计算能够正确地预言绝对零度下密堆结构和体心立方结构的二元金属间化合物的晶体结构，确定形成热、弹性模量和缺陷能。把从第一原理算出的有序相的参数，与从第一性原理平均场电子理论算出的无序相的参数相结合，还可以较为准确地计算第一性原理的二元相图。近年来的进展表明，第一性原理的计算是一种很有希望的从头开始设计材料的物理工具。凭借现有的工具，加上理论和计算方法的改进，计算机容量和速度的提高，人们可以在实验上合成一种技术上感兴趣的多元金属间化合物之前，从理论上预见其晶体结构、热力学性质和缺陷行为。这种计算可以用来筛选具有比现有材料性能更先进的有序合金，并造出改进制备具有实用价值的合金的方法。60 年代开始发展起来的密度泛函理论[4]提供了一个计算凝聚态体系性质的非常有效的框架，现在，该理论已经成为物理学、化学等学科的第一原理研究的常用方法。不同能带计算方法的特征区别在两个方面：(i) 采用不同的函数集来展开晶体波函数；(ii) 根据研究对象的物理性质对晶体势作合理的、有效的近似处理。正交化平面波方法和赝势方法考虑问题的思路和方法正是这方面的典型。在本课题的研究中，理论计算是基于局域密度泛函理论的第一原理从头计算，并采用第一原理赝势，所得的结果与试验值一致。

本论文由三章组成，第一章介绍涉及本课题的理论基础，第二、三章是研究内容与结果。

在第一章中，我们详细介绍了进行第一性原理能带计算的一些方法。由于本论文对电子结构的计算是采用基于局域密度泛函理论框架下的从头赝势法。因此，本章对密度泛函理论和赝势能带方法进行了系统的介绍。

第二章是研究工作的第一部分，我们采用平面波展开和第一原理赝势法，计算了 LiAl

化合物中 Li 空位和 Al 空位的形成能和空位周围的原子弛豫,讨论了空位形成时电荷密度的重新分布、相应的电子态密度以及能带结构等性质。结果显示, Li 空位的形成能要比 Al 空位的形成能小的多,与实验结果相一致,而且形成 Li 空位对整个晶体的结构和电子结构性质影响不大,适合于作为锂电池的负极材料。

第三章是研究工作的第二部分,我们使用基于混合基表示的第一原理赝势法,研究了过渡金属铝化合物 ZrAl 的电子与几何结构。计算了 ZrAl 化合物在 NaCl 结构 (B1 型)、CsCl 结构 (B2 型)、闪锌矿结构 (B3 型)、WC 结构 (B_h 型)、NiAs 结构 ($B8_1$ 型)、AuCu 结构 ($L1_0$ 型)以及 CrB 结构 (B33 型)下的态方程,得到了他们的“能量~体积相图”,讨论了它们在所选结构下的电荷密度分布和电子态密度等性质,并得出 B33 结构(即 CrB 结构)是 ZrAl 化合物最稳定的结构,同时我们也分析了该结构下的电子能带结构。所得的晶体结构、晶格常数、体弹性模量和电子结构等都与其它理论计算的结果以及实验值符合良好。

参 考 文 献

- [1] Car R, Parrinello M, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 2 471.
- [2] 谢希德, 陆栋, 《固体能带理论》, 复旦大学出版社, 1998 年出版.
- [3] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 郭建亭, 万晓景和冯涤, 《金属间化合物结构材料》, 国防工业出版社, 2001 年出版.
- [4] Hohenberg P, Kohn W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136:B894; Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev. B*, 1965, 140:A1133.
- [5] 夏建白 朱邦芬, 《半导体超晶格物理》 上海科学技术出版社, 1995 年出版
- [6] Thomas H. Proc. Camb. Phil. Soc., 1927,6:602
- [7] Fermi E. Accad. Naz. Lincei, 1927, 23:542
- [8] Vogl P, Hjalmarson H P and Dow J D. J. Phys. Chem. Solids, 1983,44:365
- [9] Louie S G, Ho K M, Cohen M L. Self-consistent mixed-basis approach to the electronic structures of solids[j]. *Phys. Rev. B*, 1979, 19:1 774-1 782.
- [10] Hamann D R, Schluter M, Chiang C. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 43:1494.
- [11] Ceplerley D M, Alder B J, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45 :566.

- [12] Lsasser E C, Takeuchi H. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1990, 2-4:371.
- [13] O.K.Anderson, 1975 *Phys.Rev.B*,12:3060.
- [14] Skriver H L. The LMTO Method, ed. By Cardona M and Fulde P. Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- [15] Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids, Ed. by D. E. Ellis, Kluwer Academic Publishers, BOSTON, 1995
- [16] Wimmer E, Krakauer H, Weinert M and Freeman A J. *Phys. Rev. B*, 1981, 24:864.
- [17] Slater J C, Wilson T M and Wood J H. *Phys. Rev.*,1969,179:28
- [18] Wigner E. *Phys. Rev.*,1934,46: 1002
- [19] Hedin L and Lindqvist B L. *J. Phys.*, 1971,C4:2064

第一章 理论及方法

1.1 密度泛函理论

1.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的[1][2]。建立于 Hohenberg-Kohn 定理[1]给出了密度泛函理论的基础，而 Kohn-sham[2]则给出了将多电子问题简化为单电子问题的方程，同时也成为分子和固体的电子结构和总能计算的有力工具，因此密度泛函理论是多粒子系统理论基态研究的重要方法之一。

密度泛函理论的基本想法是原子、分子和固体的基态物理性质可以用粒子密度函数来描述，源于 H.Thomas 和 E.费米 1927 年的工作[3][4]。密度泛函理论基础是建立在 P. Hohenberg 和 W. Kohn 的关于非均匀电子气理论基础上的，它可归结为两个基本定理[1]：

(1) 定理一：不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子密度函数 $n(r)$ 的唯一泛函。

其核心是粒子数密度函数 $n(r)$ 是一个决定系统基态物理性质的基本变量。

这里所处的基态是非简并的，不计自旋的全同费米子（这里指电子）系统的哈密顿量为

$$H = T + U + V \quad (1.1.1)$$

其中动能项 T 为

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad (1.1.2)$$

对所有粒子均相同的外势 $v(r)$ 引起的势能项为

$$V \equiv \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (1.1.3)$$

库仑排斥项为

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|r-r'|} \psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r') \psi(r) dr dr' \quad (1.1.4)$$

在基态 Ψ 的电子密度定义为： $n(r) \equiv (\Psi, \psi^+(r) \psi(r) \Psi)$ (1.1.5)

显然是 $v(r)$ 的函数。反过来我们也将证明 $v(r)$ 是 $n(r)$ 唯一的泛函。

假设另外一个势为 $v'(r)$ ，其基态 Ψ' 产生相同的电子密度 $n(r)$ 。很显然，除非

$v'(r) - v(r) = \text{const}$ ，否则 Ψ' 不可能与 Ψ 相等，因为它们满足不同的薛定谔方程。因此，我们分别用 H, H' 和 E, E' 来表示与 Ψ 和 Ψ' 相联系的哈密顿量和基态能量。由基态能量最小可得 $E' = (\Psi', H'\Psi') < (\Psi, H\Psi) = (\Psi, (H + V' - V)\Psi)$ 。

$$\text{因此} \quad E' < E + \int [v'(r) - v(r)]n(r)dr \quad (1.1.6)$$

同理可得

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)]n(r)dr \quad (1.1.7)$$

对(6)式和(7)式相加，则得到矛盾的结果：

$$E + E' < E + E' \quad (1.1.8)$$

所以 $v(r)$ 是 $n(r)$ 的唯一泛函数。反过来，由于 $v(r)$ 决定了 H ，因此，多粒子系统的所有基态性质，能量、波函数以及所有算符的期待值等，都是密度函数的唯一泛函，都由密度函数唯一确定。

(2) 定理二：能量泛函 $E[\rho]$ 在粒子数不变条件下对正确的粒子密度函数 $\rho(r)$ 取极小值，并等于基态能量。其要点是在粒子数不变条件下能量对密度函数的变分就得到系统基态的能量 $E_G[\rho]$ 。

由于 Ψ 是 $n(r)$ 的函数，显然动能和相互作用能也是 $n(r)$ 的函数。因此定义

$$F[n(r)] \equiv (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (1.1.9)$$

其中 $F[n]$ 是对任意数目的粒子，任意的势均成立的泛函数。由此，就可定义能量函数

$$E_G[n] \equiv \int v(r)n(r)dr + F[n] \quad (1.1.10)$$

显然，对于正确的 $n(r)$ ， $E_G[n]$ 等于基态能量 E 。可以证明：对于正确的 $n(r)$ ，在粒子数不变的条件

$$N[n] \equiv \int n(r)dr = N \quad (1.1.11)$$

的限制下， $E_G[n]$ 取得最小值。众所周知，对于 N 个粒子组成的系统，能量的 Ψ' 泛函

$$\varepsilon_G[\Psi'] \equiv (\Psi', V\Psi') + (\Psi', (T + U)\Psi') \quad (1.1.12)$$

相对于 Ψ' 在保持粒子数不变下的任意变化，在正确的基态 Ψ 下取最小值。让 Ψ' 是与另外

一不同的势 $v'(r)$ 相联系的基态，那么由方程(1.1.9)和(1.1.12)可得

$$\varepsilon_G[\Psi'] = \int v(r)n'(r)dr + F[n'] > \varepsilon_G[\Psi] = \int v(r)n(r)dr + F[n] \quad (1.1.13)$$

因此对于所有与一些外势 $v'(r)$ 相关联的密度函数 $n'(r)$ ，式(1.1.10)取得最小值。也就是说，如果得到了基态密度函数，那么也就确定了能量泛函的极小值，并且这个极小值等于基态的能量 $E_G[\rho]$ 。如果 $F[n]$ 是一个已知的，足够简单的关于 n 的泛函，那么确定在给定一外势中基态能量和密度的问题就会相当简单，因为它只需对一个关于三维密度函数的泛函进行最小化。多电子问题的复杂性主要在于决定普适的泛函 $F[n]$ 。对于计入自旋、考虑相对论效应以及基态为简并情况的 Hohenberg-Kohn 定理的推广可参见文献[5]。

由于库仑作用的长程性，在大多数情况下可以方便地从 $F[n]$ 分离出库仑能，写为

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad (1.1.14)$$

则 $E_G[n]$ 变为

$$E_G[n] = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad (1.1.15)$$

其中 $G[n]$ 是一个象 $F[n]$ 的普适泛函。

1.1.2 Kohn-Sham 方程

在 Hohenberg-Kohn 定理[1]的基础上，Kohn W 和 Sham L J 在 1965 年建立了著名的 Kohn-Sham 方程[2]。对于在势 $v(r)$ 中相互作用的非均匀的电子气的基态能量[1]可写为

$$E = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + G[n] \quad (1.1.16)$$

其中 $n(r)$ 是电子密度， $G[n]$ 是电子密度的泛函，且该表达式是相应正确密度函数 $n(r)$ 的最小值。他们对 $G[n]$ 进行近似，与哈特里方法相似，但包含交换关联效应的大部分：

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (1.1.17)$$

这儿 $T_s[n]$ 是密度为 $n(r)$ 的相互间无相互作用电子系统的动能， $E_{xc}[n]$ 是密度为 $n(r)$ 的相互作用系统的交换关联能。

从方程(16)及限制条件

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad (1.1.18)$$

可得方程

$$\frac{\delta T[n]}{\delta n(r)} + v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (1.1.19)$$

这里拉格朗日乘子 μ 有化学势的意义。要得到满足这些方程的 $n(r)$ ，只需求解单粒子薛定

谔方程

$$\{-\nabla^2 + V_{KS}[n(r)]\}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (1.1.20)$$

这里

$$\begin{aligned} V_{KS}[n(r)] &\equiv v(r) + V_{coul}[n(r)] + V_{xc}[n(r)] \\ &= v(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \end{aligned} \quad (1.1.21)$$

并令

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (1.1.22)$$

方程(20)~(22)合称 Kohn-Sham 方程，其中 N 为电子的数目。

Kohn-Sham 方程的核心是用无相互作用粒子模型代替有相互作用粒子哈密顿量中的相应量，而将有相互作用粒子的全部复杂性归入交换关联相互作用泛函 $E_{xc}[n]$ 中去，从而导出了形如式(1.1.20)的单电子方程。与哈特里—福克近似比较，密度泛函理论导出单电子 Kohn-Sham 方程的描述是严格的，因为多粒子系统相互作用的全部复杂性仍然包含在 $E_{xc}[n]$ 中，而遗憾的是 $E_{xc}[n]$ 仍是未知的。

1.1.3 交换关联泛函的简化

1.1.3.1 交换关联能

一般说来，密度函数 $n(r)$ 是与交换关联势 $V_{xc}[n(r)]$ 有关的，因此，交换关联势在这个意义上是非局域的，要精确地表述很困难。在具体计算中常用 W. Kohn 和 L. J. Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似(LDA)是一个简单可行而又富有实效的近似[2]。其基本想法是在

局域密度近似中，可利用均匀电子气密度函数 $n(r)$ 来近似得到非均匀电子气的交换关联泛函。如果对一个变化平坦的密度函数，就像在原子和分子中常出现的，用一个均匀的交换关联能密度 $\varepsilon_{xc}[n(r)]$ 代替非均匀电子气的交换关联能密度

$$E_{xc}[n] = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)] \quad (1.1.23)$$

那么，Kohn-Sham 方程中的交换关联势近似为

$$V_{xc}[n(r)] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \approx \frac{d}{dn(r)} (n(r) \varepsilon_{xc}[n(r)]) \quad (1.1.24)$$

从均匀电子气的计算中得到的 ε_{xc} ，再被插值拟合成密度 $n(r)$ 的函数，进而得到交换关联势的解析形式。

1.1.3.2 几种常用的交换关联近似

1. Slater 平均交换势近似

Slater 平均交换势近似是早期用得较多的一种近似[6]，它表达为

$$V_{xc} = -3(3/\pi)^{1/3} [n(r)]^{1/3} \quad (1.1.25)$$

这就是 Slater 平均交换势，没有考虑关联相互作用。

2. Kohn-Sham-Gaspar 交换势近似

W. Kohn 和 L. J. Sham 假定密度变化不大，可以利用对自由电子气导出的表示式。如果把密度看作常数，忽略关联相互作用，可得与 Slater 平均交换势相似的 Kohn-Sham-Gaspar 交换势近似[7]

$$V_{xc} = -2(3/\pi)^{1/3} [n(r)]^{1/3} \quad (1.1.26)$$

仅差一个 2/3 的因子。这相当于不是对 k 取平均而是用费密面处的 k_f 值代替。

3. Slater- $X\alpha$ 近似

J. C. Slater 等后来提出 $X\alpha$ 方法[8]

$$V_{xc} = -3\alpha(3/\pi)^{1/3} [n(r)]^{1/3} \quad (2/3 \leq \alpha \leq 1) \quad (1.1.27)$$

即将 α 作为一个可调参数，它与材料有关。

4. Wigner 关联能近似

一种仍在用的关联势能的形式是由 E. Wigner 提出并由 D. Pines 修正的[9]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库